

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-92338

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)4月11日

C 22 C 27/02  
C 22 B 34/12  
C 22 C 34/24  
C 22 C 1/00  
14/00

1 0 2  
1 0 2

6735-4K  
7619-4K  
7619-4K  
C-7518-4K  
B-6735-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

⑮ 発明の名称 高純度ニオブチタン合金スポンジ及びその製法

⑯ 特 願 昭62-245916

⑰ 出 願 昭62(1987)10月1日

⑱ 発 明 者 原 田 稔 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社  
内  
⑲ 発 明 者 吉 住 庄 一 新潟県中頸城郡中郷村大字藤沢950 日本曹達株式会社二  
本木工場内  
⑳ 発 明 者 渋谷 秀 一 新潟県中頸城郡中郷村大字藤沢950 日本曹達株式会社二  
本木工場内  
㉑ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号  
㉒ 代 理 人 弁理士 横山 吉美

明 細 書

1. 発明の名称

高純度ニオブチタン合金スポンジ及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) ニオブが20～70重量%、残部チタン及び不可避不純物からなる高純度ニオブチタン合金スポンジ。

(2) 超電導材料用である特許請求の範囲第1項記載の合金スポンジ。

(3) ニオブが20～70重量%、残部チタンとなる量比の五塩化ニオブと四塩化チタンとを、ナトリウムにて還元することを特徴とするニオブを20～70重量%、残部チタン及び不可避不純物からなる高純度ニオブチタン合金スポンジの製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高純度のニオブチタン合金スポンジに関するものである。

(従来の技術)

超電導材料は、核磁気共鳴診断装置、高エネルギー粒子加速器、磁気浮上列車に使用され更に多くの用途が期待されている。金属系の超電導材料としては、主としてニオブチタン(Nb-Ti)合金が用いられており、この合金の組成は、ニオブ含有量が30～60重量%のものである。

このNb-Ti合金は、粉末又はスポンジ状又は板状又は棒状のチタンとニオブの夫々の材料を用意し、これら材料を夫々混合するか、又は適当な形に組み合わせて消耗電極を製作し、これを真空又は不活性雰囲気下でアーク溶融を行ないNb-Ti合金インゴットとすることにより製造される。

これらのインゴットは、目的に応じて加工される。例えば、圧延加工してビレットを作り、鋼管に入れて更に圧延して伸線加工して超電導線材とする。一般に、Nb-Ti合金の超電導線材を製造するためには、特に材料中の酸素などのガス不純物

や、鉄などの磁性金属不純物の含有量が少ないことが要求されると共に、チタンとニオブの合金組成は均一であることが必要である。

このためNb-Ti合金材料を作るためには、使用するチタンとニオブの材料は夫々高度に精製されたものを使用する必要がある。特にニオブについては、一般に材料中の酸素などの不純物を除去するために、通常電子ビーム溶解を用いた精製処理が行なわれている。

また、Nb-Ti合金の造塊処理を行うアーク溶解工程においては、チタンとニオブの合金成分の均一化をはかるため、例えば特公昭55-6089号公報ではニオブ板とチタン板を交互に張り合わせたものや、特開昭61-253353号ではチタン中空体内にニオブ中空体を内蔵した複合消耗電極を使用するなど消耗電極の製作方法について色々な改良や提案がなされている。

また、チタンと種々の合金スポンジの製造法は、特公昭49-1371号公報に記載されているが、チタン以外の合金成分が10%以上含有する合金

スポンジは示唆されていない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、ニオブ及びチタンの各々の金属を経ることなく、均一なNb-Ti合金を製造するものであり、高純度のNb-Ti合金スポンジを提供するものである。

(問題を解決するための手段)

本発明は、ニオブが20～70重量%、残部チタン及び不可避不純物からなる高純度ニオブチタン合金スポンジであり、該スポンジは、超電導材料素材として有用であり、また、ニオブを20～70重量%、残部チタンとなる量比の五塩化ニオブと四塩化チタンをナトリウムにて還元することとを特徴とするニオブが20～70重量%、残部チタン及び不可避不純物からなる高純度ニオブチタン合金スポンジの製造法である。

本発明に於いては、ニオブが20～70重量%、残部チタンとなる量比の五塩化ニオブと四塩化チタンをナトリウムと反応させる。

五塩化ニオブと四塩化チタンの使用量は、五塩

化ニオブ( $\text{NbCl}_5$ ; 分子量270)中のニオブの重量( $\text{NbCl}_5$ ; 1g分子当り約92.9g)及び四塩化チタン( $\text{TiCl}_4$ ; 分子量190)中のチタンの重量( $\text{TiCl}_4$ ; 1g分子当り約47.9g)から容易に計算できる。又、ナトリウムの使用量は、化学量論量ないし0.5%過剰であり、五塩化ニオブ1モル当り5モル、四塩化チタン1モル当り4モルの量である。例えば、ニオブ20%チタン80%の合金スポンジを1kg製造するとすれば、五塩化ニオブ582g、四塩化チタン3168g及びナトリウム1733gであり、ニオブ70%チタン30%の場合は、五塩化ニオブ2035g四塩化チタン1188g及びナトリウム1442gである。

反応を実施するに当たっては、還元反応容器に所定量のナトリウムを仕込み、600～850℃の温度範囲に保持して、ニオブが20～70重量%、残部チタンとなる量比の所定量の五塩化ニオブと四塩化チタンを導入する。所定量のナトリウムは予めその全量を反応容器に導入するか、また、五

塩化ニオブと四塩化チタンと同時に若しくは交互に導入しても良い。また、予め反応容器でニオブとチタンの低次塩化物を作り、これに所定量のナトリウムを追加して製造することもできる。この場合、反応温度は五塩化ニオブと四塩化チタンの導入が完了するまで150～850℃に保持されるが通常は600～850℃が好ましい。供給する四塩化チタンと五塩化ニオブの仕込割合は、四塩化チタンは流量計を用い、また五塩化ニオブはフィダー等によって調節される。

反応生成物は更にこれを900℃以上に加熱して、反応を完結させた後、これを冷却して取出す。

取出した反応生成物は破砕し塩酸水溶液にて洗滌した後、真空乾燥することにより組成が均一な高純度のNb-Ti合金スポンジが得られる。

このようにして得られたNb-Ti合金スポンジは、そのままこれをプレス成形してブリケットを作り、これを真空または不活性雰囲気中でアーク溶解することにより、容易に均質なNb-Ti合金インゴットが得られるのである。

本発明の不可避不純物としては、原料並びに製造工程から、酸素、窒素、ナトリウム、塩素、鉄、ニッケル、マンガンなどの不純物が混入する。この内、問題になる不純物は酸素、ナトリウム、塩素、鉄であるが、これらの不純物は何れも超電導材料として使用可能な許容限度以下に制御することができる。特にナトリウム還元によって混入するナトリウムと塩素はその蒸気圧特性の関係から真空または不活性雰囲気下でのアーク溶解することにより除去される。反応容器からマンガン、ニッケル、クロムなどが、混入するが、総量として100ppm以下である。

また、酸素と鉄については、酸素1,000ppm以下、鉄200ppm以下であることが望ましいが、供給する五塩化チタンと五塩化ニオブの量比によって影響される。即ち供給する五塩化ニオブがニオブとして70重量%以上となる量を加えると、五塩化ニオブ及びその低次塩化物による反応容器材質に対する腐蝕性が增大して、鉄含有量の少ないNb-Ti合金スポンジが得られない。

した金属ナトリウム9.328kgを仕込み、電気炉にて650℃に加熱した。

次に反応温度を650～850℃に維持しながら、五塩化ニオブ9.334kgと四塩化チタン11.051kgを同時に滴下して6.0時間で、1次反応を行なった。

更に950℃で3時間加熱する2次反応を行って反応を完結させた。

反応生成物を冷却し、取出した後粉碎し、1%塩酸でリーチし、水洗后真空乾燥を行なった。

得られたNb-Ti合金スポンジの収率は98%であり、製品の酸素含有量は400ppm、鉄含有量は50ppm、Ti45.3%を含有するNb-Ti合金スポンジが得られた。またX線回折の結果、Nb-Tiの合金を形成していることが確認された。

(発明の効果)

本発明によれば、高純度のニオブを使用することなく、酸素が1,000ppm以下鉄が200ppm以下の高純度のNb-Ti合金を簡単に製造することが出来、得られた新規な合金スポンジは超電導材

また、五塩化ニオブがニオブとして20重量%以下の量を加えた場合には反応領域において、ニオブとチタンの低次塩化物と副生塩との共融浴の形成が阻害されて好ましくない。

即ち五塩化ニオブがニオブとして20重量%以上の量を加えることにより反応領域において、ニオブとチタンの共融低次塩化物が形成され、反応が緩慢に進行し、Nb-Ti合金の結晶生成が進行して合金組成が均質となり、Nb-Ti合金スポンジを水洗するリーチング工程において、酸素汚染され難い大きく成長したNb-Ti合金の結晶を得ることができる。

以上、要するに、ニオブとして20～70重量%、残部チタンとなる量比の五塩化ニオブと四塩化チタンをナトリウムによって同時に還元することにより、1,000ppm以下の酸素及び200ppm以下の鉄を含有する高純度のNb-Ti合金スポンジを製造することが可能である。

実施例

鉄製の還元反応容器にアルゴン雰囲気下で精製

料用として簡便に用いることができ、例えばそのまま、真空又は不活性雰囲気下でアーク溶解を行うことにより任意に加工できる。

出願人 (430) 日本曹達株式会社

代理人 (7125) 横山吉英

